






W 2 1 7 3 - 0 1

**PROCESS FOR SELECTIVELY PRODUCING C3 OLEFINS IN A FLUID CATALYTIC CRACKING PROCESS**






**Patent number:** WO9957225  
**Publication date:** 1999-11-11  
**Inventor:** LADWIG PAUL KEVIN; ASPLIN JOHN ERNEST;  
STUNTZ GORDON FREDERICK; CHEN TAN-JEN  
**Applicant:** EXXON RESEARCH ENGINEERING CO (US)  
**Classification:**  
**- international:** **C10G11/05; C10G57/02; C10G11/00; C10G57/00;**  
(IPC1-7): C10G11/02; C07C4/02; C07C4/06;  
C10G11/04; C10G11/05  
**- european:** C10G11/05; C10G57/02  
**Application number:** WO1999US09111 19990427  
**Priority number(s):** US19980073083 19980505

**Also published as:**

 EP1112336 (A1)  
 US6093867 (A1)  
 CA2329244 (A1)  
 EP1112336 (B1)  
 DE69918139T (T2)

more &gt;&gt;

**Cited documents:**

 US5846403  
 US5043522  
 US5059735  
 US4918256  
 US3812029

more &gt;&gt;

[Report a data error here](#)**Abstract of WO9957225**

A process for selectively producing olefins containing 3 carbons from a catalytically cracked or thermally cracked naphtha stream. The process involves reacting the cracked naphtha in the presence of a catalyst containing from about 10 to 50 wt.% of a crystalline zeolite having an average pore diameter less than about 0.7 nanometers, stripping the catalyst, regenerating the catalyst and fractionating the reaction products. Process conditions include temperatures ranging from about 500-650 degrees celsius and a hydrocarbon partial pressure from about 10 to 40 psia.

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2002-513845

(P2002-513845A)

(43) 公表日 平成14年5月14日 (2002.5.14)

(51) IntCl. <sup>1</sup>	識別記号	F I	テ-マ-ト* (参考)
C 1 0 G 11/02		C 1 0 G 11/02	4 H 0 0 6
C 0 7 C 4/02		C 0 7 C 4/02	4 H 0 2 9
	4/06		
	11/02		
C 1 0 G 11/04		C 1 0 G 11/04	
審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 20 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2000-547182(P2000-547182)  
 (86) (22) 出願日 平成11年4月27日(1999.4.27)  
 (85) 翻訳文提出日 平成12年11月1日(2000.11.1)  
 (86) 国際出願番号 PCT/US99/09111  
 (87) 国際公開番号 WO99/57225  
 (87) 国際公開日 平成11年11月11日(1999.11.11)  
 (31) 優先権主張番号 09/073,083  
 (32) 優先日 平成10年5月5日(1998.5.5)  
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 エクソンモービル リサーチ アンド エ  
 ンジニアリング カンパニー  
 EXXON RESEARCH AND  
 ENGINEERING COMPANY  
 アメリカ合衆国, テキサス州 77253-  
 3272, ヒューストン, ビー. オー. ボック  
 ス 3272  
 (72) 発明者 ラドウィグ, ボール, ケビン  
 アメリカ合衆国, ニュージャージー州  
 07869, ランドルフ, コットンウッド ド  
 ライブ 9  
 (74) 代理人 弁理士 河備 健二

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 流動接触分解法におけるC3オレフィンの選択的製造方法

## (57) 【要約】

接触分解または熱分解ナフサ流からC<sub>3</sub>オレフィンを選択的に製造する製造方法。製造方法は、平均細孔径が約0.7ナノメートル未満である結晶性ゼオライトを約10～50wt%含む触媒存在下に、分解ナフサを反応させる工程、該触媒をストリッピングする工程、該触媒を再生する工程および反応生成物を分留する工程を含む。運転条件は、約500～650℃の温度、約10～40psiaの炭化水素分圧を含む。

**【特許請求の範囲】**

【請求項1】 反応域、ストリッピング域、触媒再生域および分留域を含むプロセスユニットにおいて、以下の行程（a）～（f）を含むことを特徴とする、ナフサ原料流からC<sub>3</sub>オレフィンを選択的に製造する製造方法。

（a）上記ナフサ流を、約0.7nm未満の平均細孔径のゼオライトを含有する触媒の流動床を含み、約500～650℃の温度、10～40psiaの炭化水素分圧、1～10秒の炭化水素滞留時間、および約2～10の触媒／原料比で運転される反応域で反応させ、パラフィンの約20wt%未満がオレフィンに転化された反応生成物を製造する工程

（b）上記触媒をストリッピング域に通し、ストリッピング媒体を用いることにより揮発性物質をストリッピングする工程

（c）上記ストリッピングされた触媒を上記ストリッピング域から触媒再生域に通し、すべてのコーク堆積物を酸素含有ガスの存在下に燃焼させる工程

（d）上記再生触媒を上記反応域へ再循環させ、新原料に接触させる工程

（e）ベーパープロダクト流を分留し、C<sub>3</sub>留分、オレフィンリッチC<sub>4</sub>留分および任意にオレフィンリッチC<sub>5</sub>留分を製造する工程

（f）C<sub>4</sub>留分を反応域またはストリッピング域、またはこの両域に通す工程

【請求項2】 上記結晶性ゼオライトは、ZSM系から選択される1種であることを特徴とする請求項1に記載のナフサ原料流からC<sub>3</sub>オレフィンを選択的に製造する製造方法。

【請求項3】 上記結晶性ゼオライトは、ZSM-5であることを特徴とする請求項2に記載のナフサ原料流からC<sub>3</sub>オレフィンを選択的に製造する製造方法。

【請求項4】 上記ナフサ原料は、約10～30wt%のパラフィンおよび約15～70wt%のオレフィンを含むことを特徴とする請求項2に記載のナフサ原料流からC<sub>3</sub>オレフィンを選択的に製造する製造方法。

【請求項5】 上記反応温度は、約500～約600℃であることを特徴とする請求項4に記載のナフサ原料流からC<sub>3</sub>オレフィンを選択的に製造する製造方法。

【請求項6】 上記原料流中の $C_3^+$  オレフィンの少なくとも約60wt%は $C_4^-$ 生成物に転化され、またパラフィンの約25wt%未満は $C_4^-$ 生成物に転化されることを特徴とする請求項4に記載のナフサ原料流から $C_3$  オレフィンを選択的に製造する製造方法。

【請求項7】 プロピレンは、全 $C_3$ 生成物の少なくとも約90モル%を占めることを特徴とする請求項6に記載のナフサ原料流から $C_3$  オレフィンを選択的に製造する製造方法。

【請求項8】 プロピレン/全 $C_2^-$ 生成物の重量比は、約3.5を超えることを特徴とする請求項7に記載のナフサ原料流から $C_3$  オレフィンを選択的に製造する製造方法。

【請求項9】 オレフィンリッチ $C_5$ 留分も製造され、反応域、ストリッピング域、またはこれらの両域に再循環されることを特徴とする請求項1に記載のナフサ原料流から $C_3$  オレフィンを選択的に製造する製造方法。

**【発明の詳細な説明】****【0001】****本発明の分野**

本発明は、接触分解または熱分解ナフサ流から、C<sub>3</sub>オレフィンを選択的に製造する方法に関する。ナフサ流は、反応域、ストリッピング域、触媒再生域、および分留域を含むプロセスユニットに導入される。ナフサ原料流は、反応域において、約500～650℃の温度および約10～40psiaの炭化水素分圧を含む反応条件で、平均細孔径が約0.7ナノメートル未満である結晶性ゼオライトを約10～50wt%含む触媒と接触する。ベーパープロダクトは塔頂に集められ、触媒粒子は触媒再生域への途中でストリッピング域を通される。揮発性物質はストリッピング域においてスチームによってストリッピングされ、触媒粒子は触媒再生域に送られ、コークが触媒から焼き除かれ、次いで、触媒は反応域に再循環される。反応域からの塔頂生成物は分留域に送られ、C<sub>3</sub>流が回収され、C<sub>4</sub>および/またはC<sub>5</sub>オレフィンリッチ流がストリッピング域に再循環される。

**【0002】****本発明の背景**

低エミッション燃料の必要性から、アルキレーション法、オリゴメリゼーション法、MTBEおよびETBE合成法で使用する軽質オレフィンに対する需要が高まってきた。加えて、軽質オレフィン、特にプロピレンを低価格で供給することは、ポリオレフィン、特にポリプロピレン製造の原料として使用するために、引き続き求められている。

**【0003】**

軽質パラフィンを脱水素する固定床法は、オレフィン製造を増大する点で最近再び注目を集めている。しかし、このタイプの方法は、典型的には、高い運転コストに加えて比較的大きな資本投資が必要とされる。したがって、比較的小さな資本投資ですむ方法を用いて、オレフィン収率を増大することは有利なことである。特に、接触分解装置においてオレフィン収率を増大することは有利なことである。

## 【0004】

米国特許第4, 830, 728号には、オレフィン製造を最大化して運転する流動接触分解(FCC)装置が開示されている。そのFCC装置は、二つの別個のライザーを有し、そこに異なる原料流が導入される。このライザーの運転は、一つのライザーにおいて、適切な触媒が重質ガスオイルを転化するように働き、他のライザーにおいて、別の適切な触媒が軽質のオレフィン/ナフサ原料を分解するように働くべく設計される。重質ガスオイルライザー内の条件は、ガソリンまたはオレフィン製造のいずれをも最大化するように、修正することができる。所望の生成物の製造を最大化するための第1の手段は、特定の触媒を使用することである。

## 【0005】

また、Arcoによる米国特許第5, 026, 936号には、分解とメタセシスとの組み合わせによって、C<sub>4</sub>以上の原料からプロピレンを製造する方法が教示されるが、そこでは高分子量の炭化水素が分解されて、エチレンとプロピレンとが製造され、エチレンの少なくとも一部分がプロピレンにメタセシスされる。また、米国特許第5, 026, 935号、同第5, 171, 921号および同第5, 043, 522号を参照されたい。

## 【0006】

米国特許第5, 069, 776号には、炭化水素質原料を転化する方法が教示され、そこでは原料を、約500℃を超える温度および約10秒未満の滞留時間で、細孔径0.3~0.7nmのゼオライトを含むゼオライト触媒の移動床と接触させることによって転化させる。オレフィンが、飽和したガス状炭化水素を殆ど形成することなく製造される。また、Mobilによる米国特許第3, 928, 172号には、炭化水素質原料を転化する方法が教示され、そこではオレフィンが、該原料をZSM-5触媒の存在下で反応させることによって製造される。

## 【0007】

FCC装置を用いてオレフィン生成物を製造する際の固有の問題は、この製造方法が、343℃<sup>+</sup>原料成分の高い転化率を達成すると共に軽質オレフィンの生産量を最大にするために特定の触媒バランスに依存しているということである。

加えて、たとえ特定触媒をバランスさせることにより、全オレフィン製造の最大化が維持されとしても、オレフィン選択性は、過分解、異性化、芳香族化および水素移動反応などの望ましくない副反応のために一般的に低い。望ましくない副反応で製造される軽質飽和ガスは、所望の軽質オレフィンを回収するコストを上昇させる結果をもたらす。したがって、C<sub>3</sub>およびC<sub>4</sub>オレフィンの選択性を高度に制御できる製造方法で、オレフィン製造を最大化することが望まれる。

#### 【0008】

##### 本発明の概要

本発明により、反応域、ストリッピング域、触媒再生域、および分留域を含むプロセスユニットにおいて、ナフサ原料流からC<sub>3</sub>オレフィンを選択的に製造する製造方法が提供される。ナフサ流は、触媒床を含む反応域において、好ましくは流動状態で接触する。触媒は平均細孔径が約0.7 nm未満であるゼオライトからなり、反応域は約500～650℃の温度、10～40 psiaの炭化水素分圧、1～10秒の炭化水素滞留時間、および約2～10の触媒／原料比で運転され、パラフィンの約20 wt %未満がオレフィンに転化されるように反応生成物が製造される。触媒は反応域からストリッピング域に通され、そこで揮発性物質はスチームによってストリッピングされ、次いで触媒再生域に通され、すべてのコーク堆積物が酸素含有ガスの存在下で燃焼される。再生触媒は反応域に再循環され、新原料に接触する。反応生成物は分留域に送られ、C<sub>3</sub>留分とC<sub>4</sub>留分とが製造される。C<sub>3</sub>留分は回収され、オレフィンリッチのC<sub>4</sub>留分および／またはC<sub>5</sub>留分はストリッピング域または反応域のいずれかに再循環される。

#### 【0009】

本発明の他の好ましい実施態様においては、触媒は、ZSM-5タイプの触媒である。

#### 【0010】

本発明の好ましい実施態様においては、オレフィンリッチC<sub>3</sub>留分も再循環される。

#### 【0011】

本発明のさらに他の好ましい実施態様においては、原料材は、約10～30 w

t %のパラフィン、および約20～70wt %のオレフィンを含む。

【0012】

本発明のさらにまた他の好ましい実施態様においては、反応域は、約525～約600℃の温度で運転される。

【0013】

本発明の詳細な説明

比較的高いC<sub>2</sub>、C<sub>3</sub>およびC<sub>4</sub>オレフィン収率を得るのに適した原料流は、ナフサ範囲の沸点を有する流れであり、かつ約5～約35wt %、好ましくは約10～約30wt %、より好ましくは約10～25wt %のパラフィン、および約15～約70wt %、好ましくは約20～約70wt %のオレフィンを含む流れである。原料は、またナフテンおよび芳香族を含んでもよい。ナフサ沸点範囲の流れは、典型的には約65～約430°F、好ましくは約65～約300°Fの沸点範囲を有するものである。このナフサは、熱分解または接触分解ナフサであることができる。このような流れは、いかなる適切な供給源からも得ることができる。例えば、ガスオイルおよび残さ油の流動接触分解(FCC)から得ることができるし、あるいは残油のディレードまたはフルイドコーキングから得ることができる。本発明を実施する際に用いられるナフサ流は、ガスオイルおよび残さ油の流動接触分解から得ることが好ましい。このようなナフサは、典型的にはオレフィンおよび/またはジオレフィンリッチであり、また比較的パラフィンリッチである。接触分解または熱分解ナフサでない他のオレフィン流れ、例えばMTBEラフィネートを、主原料と共に該反応域に共に供給することは、本発明の技術範囲である。このことにより、プロピレンの収率が増大するであろう。

【0014】

本発明の製造方法は、反応域、ストリップング域、触媒再生域、および分留域を含むプロセスユニットにおいて実施される。ナフサ原料流は反応域に供給され、そこで加熱再生触媒に接触する。加熱触媒は、約500～650℃、好ましくは約525～600℃の温度で、原料を蒸発させ、分解する。分解反応により、炭素質炭化水素、またはコークが触媒上に堆積され、それにより触媒が不活性化される。分解生成物はコーク堆積触媒から分離され、分留装置に送られる。コー



ク堆積触媒はストリッピング域に通され、揮発性物質がスチームによって触媒粒子からストリッピングされる。熱バランス用に吸着した炭化水素を保持するために、ストリッピングは緩やかな条件下で行われる。ストリッピングされた触媒は、次いで再生域に通され、そこで触媒上のコークを酸素含有ガス、好ましくは空気の存在下で燃焼することによって再生される。脱コーキングによって、触媒活性が回復され、同時に触媒が約650～約750℃の温度に加熱される。加熱触媒は、次いで反応域に再循環され、新ナフサ原料と反応する。再生装置内でコークが燃焼されて形成されたフルーガスは、パティキュレート除去処理および一酸化炭素の転化処理を経てもよく、その後、フルーガスは、通常は大気中に放出される。反応域からの分解生成物は分留域に送られ、そこで種々の生成物が回収される。特にC<sub>3</sub>留分、C<sub>4</sub>留分、および所望によりC<sub>5</sub>留分である。C<sub>4</sub>留分およびC<sub>5</sub>留分は、典型的にはオレフィンリッチである。これらの留分の一つまたは両方を、反応器に再循環することができる。それらを、反応器の主要域、またはライザー域、またはストリッピング域のいずれかに再循環することができる。それらを、ストリッピング域、またはストリッピング域の上部に再循環することが好ましい。これらの留分の一つまたは両方を循環することにより、これらのオレフィンの少なくとも一部分がプロピレンに転化されるであろう。

#### 【0015】

FCCプロセスユニット自体で軽質オレフィンの収率を増大させる試みがなされてきたが、本発明の実施においては、先に述べたように、それ独自のプロセスユニットを使用し、製油所の好適な供給源から得られるナフサを原料とする。反応域は、C<sub>2</sub>～C<sub>4</sub>オレフィン、特にプロピレンの選択性を最大化し、C<sub>5</sub>+オレフィンを比較的高度に転化する運転条件で運転される。本発明を実施する際に用いるのに適した触媒は、約0.7ナノメートル（nm）未満の平均細孔径を有する結晶性ゼオライトを含有する触媒であり、この結晶性ゼオライトは、全流動触媒組成の約10～約50wt%を占める。結晶性ゼオライトは、中間細孔径（<0.7nm）の結晶性アルミノシリケート系（ゼオライトとも呼ばれる）から選択されることが好ましい。シリカ／アルミナのモル比が約75／1未満、好ましくは約50／1未満、より好ましくは約40／1未満の中間細孔ゼオライトは

、特に重要である。有効細孔径とも呼ばれる細孔径は、標準的な吸着法および既知の最小動的直径の炭化水素質化合物を用いて測定することができる。いずれも参照として本明細書に組み入れる、BreckによるZeolite Molecular Sieves (1974年)、およびAndersonらによるJ. Catalysis (第58巻、第114頁、1979年)を参照されたい。

#### 【0016】

本発明を実施する際に使用することができる中間細孔径のゼオライトは、参照として本明細書に組み入れる“Atlas of Zeolite Structure Types” (編集者 W. H. MeierおよびD. H. Olson、Butterworth-Heinemann、第3版、1992年)に記載されている。中間細孔サイズのゼオライトは、一般に約5~7 Åの細孔径を有しており、これには例えばMFI、MFS、MEL、MTW、EUO、MTT、HEU、FERおよびTON構造タイプのゼオライト (IUPACゼオライト命名委員会) が含まれる。このような中間細孔径のゼオライトの限定しない例としては、ZSM-5、ZSM-12、ZSM-22、ZSM-23、ZSM-34、ZSM-35、ZSM-38、ZSM-48、ZSM-50、シリカライトおよびシリカライト2が含まれる。最も好ましくはZSM-5であり、これは米国特許第3,702,886号および同第3,770,614号に記載されている。ZSM-11は米国特許第3,709,979号に、ZSM-12は米国特許第3,832,449号に、ZSM-21およびZSM-38は米国特許第3,948,758号に、ZSM-23は米国特許第4,076,842号に、およびZSM-35は米国特許第4,016,245号に記載されている。上記の特許はいずれも、参照として本明細書に組み入れる。他の適切な中間細孔径のゼオライトには、米国特許第4,440,871号に記載されているSAPO-4およびSAPO-11などのシリコアルミノフォスフェート (SAPO)、クロモシリケート、ガリウムシリケート、鉄シリケート、米国特許第4,310,440号に記載のALPO-11のようなリン酸アルミニウム (ALPO)、EP-A第229,295号に記載のTASO-45などのチタンアルミノシリケート (TASO)、米国特許第4,254,297号に記載のボロンシリケート、米国

特許第4, 500, 651号に記載のTAPO-11などのチタンアルミノフォスフェート(TAPO)、および鉄アルミノシリケートが含まれる。本発明の一実施態様においては、該ゼオライトのSi/Al比は約40を超える。

#### 【0017】

中間細孔径のゼオライトは、“結晶性混和物”を含むことができるが、これは、ゼオライトを合成する際に結晶または結晶領域内に出現する欠陥に起因するものと考えられる。ZSM-5およびZSM-11の結晶性混和物の例は、米国特許第4, 229, 424号に開示されているが、これは本明細書に参照として組み込まれる。結晶性混和物は、それ自体中間細孔径のゼオライトであり、異なる結晶性ゼオライトの別個の結晶が同じ触媒複合体中に物理的に存在するゼオライトの物理的混和物や水熱反応混合物と混同されることはない。

#### 【0018】

本発明の触媒は、無機酸化物のマトリックス成分と共に保持される。無機酸化物のマトリックス成分は触媒成分同士を結合するので、触媒生成物は粒子間および反応器壁との衝突に耐えるのに十分強固なものとなる。無機酸化物のマトリックスは、無機酸化物のゾルまたはゲルから製造することができ、これは乾燥されて触媒成分同士が密着される。好ましくは、無機酸化物のマトリックスは、触媒的に活性でなく、またケイ素およびアルミニウムの酸化物からなるであろう。また、分散したアルミナ相が無機酸化物のマトリックスに組み込まれていることが好ましい。アルミニウムオキシヒドロキシド— $\gamma$ —アルミナ、ベーマイト、ダイアスポアおよび遷移アルミナ( $\alpha$ —アルミナ、 $\beta$ —アルミナ、 $\gamma$ —アルミナ、 $\delta$ —アルミナ、 $\epsilon$ —アルミナ、 $k$ —アルミナ、 $r$ —アルミナなど)の種を用いることができる。好ましくは、アルミナ種としては、ギブサイト、パイアライト、ノルトストランダイト、またはドイアライトなどのアルミニウムトリヒドロキシドである。マトリックス物質は、またリンまたはアルミニウムフォスフェートを含んでもよい。

#### 【0019】

好ましい運転条件には、約500～約650℃、好ましくは約500～600℃の温度、約10～40 psia、好ましくは約20～35 psiaの炭化水素

分圧、および約3～12、好ましくは約4～10の触媒／ナフサ（wt %／wt %）比（触媒重量は触媒組成物の全重量である）が含まれる。また、スチームがナフサ流と同時に反応域に導入され、その際スチームは炭化水素原料の約50 wt %以下を構成することが好ましい。また、反応域におけるナフサの滞留時間は約10秒未満、例えば約1～10秒であることが好ましい。上記の条件により、ナフサ流中のC<sub>3</sub>+オレフィンの少なくとも約60 wt %がC<sub>4</sub>-生成物に転化され、またパラフィンの約25 wt %未満、好ましくは約20 wt %未満がC<sub>4</sub>-生成物に転化されるであろう。また、プロピレンは、全C<sub>3</sub>反応生成物の少なくとも約90モル%、好ましくは約95モル%を占め、その際プロピレン／全C<sub>2</sub>-生成物の重量比は約3.5を超えるであろう。また、エチレンは、C<sub>2</sub>生成物の少なくとも約90モル%を占め、その際プロピレン／エチレンの重量比は約4を超え、さらにフルレンジC<sub>3</sub>+プロダクトはナフサ原料と比較してモータ法オクタン価およびリサーチ法オクタン価の両方が改良されていることが好ましい。触媒を原料の導入前に予めコーキングして、プロピレン選択性をさらに高めることは、本発明の技術範囲である。また、有効量の単環芳香族を、反応域に供給してエチレンに対するプロピレンの選択性を向上させることも、本発明の技術範囲である。芳香族化合物は、リフォーミングプロセスユニットのような外部の供給源に由来するものであってもよいし、本発明の製造方法で得られる重質ナフサリサイクルプロダクトからなるものであってもよい。

#### 【0020】

次の実施例は、例示目的でのみ示され、またいかなる意味においても本発明を限定するものではない。

#### 【0021】

##### 実施例1—12

次の実施例により、化学品グレードのプロピレン純度が保持されるためのプロセス運転条件の臨界性が、1500°Fで16時間スチーミングして市販の平衡触媒をシミュレートしたZCAT-40（ZSM-5を含む触媒）で分解されたキャットナフサ試料について示される。実施例1と2とを比較すると、触媒／油比を増加することにより、プロピレン収率が向上するものの、プロピレン純度が

犠牲となることが示される。実施例3、4、5、6を比較すると、オイル分圧を減少することにより、プロピレン収率が低下することなく、プロピレン純度が大幅に向上することが示される。実施例7、8、9、10を比較すると、温度を上昇することにより、プロピレンの収率および純度の両方が向上することが示される。実施例11と12とを比較すると、触媒の滞留時間を低下することにより、プロピレンの収率および純度が向上することが示される。実施例13は、従来型FCCリアクタ／リジェネレータデザインを第2段階に用いて達成可能なリアクタ温度および触媒／オイル比において、高いプロピレン収率と高いプロピレン純度の両方が得られる例を示している。

【0022】

【表1】

【表 2】

【 0 0 2 3 】

表 1

	実施例	原料 ポリアリルwt%	温度 °C	触媒/油	油分圧 psia	油滞留 時間/秒	触媒滞留 時間/秒	Wt.% C <sub>3</sub> =	Wt.% C <sub>3</sub> -	7°ピロ 純度%
1		38.6	566	4.2	36	0.5	4.3	11.4	0.5	95.8 %
2		38.6	569	8.4	32	0.6	4.7	12.8	0.8	94.1 %
3		22.2	510	8.8	18	1.2	8.6	8.2	1.1	88.2 %
4		22.2	511	9.3	38	1.2	5.6	6.3	1.9	76.8 %
5		38.6	632	16.6	20	1.7	9.8	16.7	1.0	94.4 %
6		38.6	630	16.6	13	1.3	7.5	16.8	0.6	96.6 %
7		22.2	571	5.3	27	0.4	0.3	6.0	0.2	96.8 %
8		22.2	586	5.1	27	0.3	0.3	7.3	0.2	97.3 %
9		22.2	511	9.3	38	1.2	5.6	6.3	1.9	76.8 %
10		22.2	607	9.2	37	1.2	6.0	10.4	2.2	82.5 %
11		22.2	576	18.0	32	1.0	9.0	9.6	4.0	70.6 %
12		22.2	574	18.3	32	1.0	2.4	10.1	1.9	84.2 %
13		38.6	606	8.5	22	1.0	7.4	15.0	0.7	95.5 %

(13)

特表 2 0 0 2 - 5 1 3 8 4 5

表1 続き

実施例	Wt.%C <sub>2</sub> <sup>=</sup>	Wt.%C <sub>2</sub> <sup>-</sup>	C <sub>3</sub> <sup>=</sup> /C <sub>2</sub> <sup>=</sup> 比	C <sub>3</sub> <sup>=</sup> /C <sub>2</sub> <sup>-</sup> 比	Wt.%C <sub>3</sub> <sup>=</sup>
1	2.35	2.73	4.9	4.2	11.4
2	3.02	3.58	4.2	3.6	12.8
3	2.32	2.53	3.5	3.2	8.2
4	2.16	2.46	2.9	2.6	6.3
5	6.97	9.95	2.4	1.7	16.7
6	6.21	8.71	2.7	1.9	16.8
7	1.03	1.64	5.8	3.7	6.0
8	1.48	2.02	4.9	3.6	7.3
9	2.16	2.46	2.9	2.6	6.3
10	5.21	6.74	2.0	1.5	10.4
11	4.99	6.67	1.9	1.4	9.6
12	4.43	6.27	2.3	1.6	10.1
13	4.45	5.76	3.3	2.6	15.0
C <sub>2</sub> <sup>=</sup> =CH <sub>4</sub> +C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> +C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>					

## 【0024】

上記の実施例（1、2、7および8）により、C<sub>3</sub><sup>=</sup>/C<sub>2</sub><sup>=</sup>>4およびC<sub>3</sub><sup>=</sup>/C<sub>2</sub><sup>-</sup>>3.5が、適切な反応条件を選択することによって達成できることが示される。

## 【0025】

## 実施例14-17

ナフサ流れ（例えばFCCナフサ、コーカーナフサ）に含まれるオレフィンやパラフィンを、ZSM-5などの小細孔または中間細孔のゼオライト上で分解す

ることにより、相当量のエチレンおよびプロピレンを製造することができる。エチレンまたはプロピレンへの選択性およびプロパンに対するプロピレンの選択性は、触媒や運転条件の関数として変化する。プロピレン収率が、スチームをキャットナフサと共に反応器に供給することによって、増加できることが見出された。触媒は、ZSM-5でも他の小細孔または中間細孔のゼオライトであってもよい。下記の表2には、5wt%のスチームを38.8wt%のオレフィンを含有するFCCナフサと共に供給した際に、プロピレン収率が増加することが示される。プロピレン収率が増加するものの、プロピレン純度は減少する。したがって、目標とするプロピレン選択性を保持するように調節すべく、他の運転条件を調整することが必要となろう。

【0026】

【表3】



表2

実施例	スチ-A 共供給	温度 °C	触媒/油	油分圧 psia	油滞留 時間、秒	触媒滞留 時間、秒	Wt% 7°D <sup>0</sup> /L	Wt% 7°D <sup>0</sup> /L	7°D <sup>0</sup> /L 純度、%
14	なし	630	8.7	18	0.8	8.0	11.7	0.3	97.5 %
15	有り	631	8.8	22	1.2	6.0	13.9	0.6	95.9 %
16	なし	631	8.7	18	0.8	7.8	13.6	0.4	97.1 %
17	有り	632	8.4	22	1.1	6.1	14.6	0.8	94.8 %

【0027】

実施例18-21

ZCAT-40を用いて、上記の実施例で述べた接触分解ナフサを分解した。  
 次いでコーク堆積触媒を用いて、C<sub>4</sub>流（n-ブタン6wt%、i-ブタン9wt%、1-ブテン47wt%、およびi-ブテン38wt%を含む）を、下記の

表に示される温度および空間速度で反応器内で分解した。下記の表の結果からわかるように、原料流のかなりの部分がプロピレンに転化された。

【0028】

【表4】

表3

WHSV,Hr-1	35	18	12	6
温度 °C	575	575	575	575
プロピレン転化率 wt%				
<u>生成物収率,wt%</u>				
エチレン	2.4	4.7	5.9	8.8
プロピレン	20.5	27.1	28.8	27.4
ブテン	39.7	29.0	25.5	19.2
C <sub>1</sub> -C <sub>4</sub> 軽質飽和分	18.2	19.2	19.8	22.0
C <sub>5</sub> <sup>+</sup> 生成物	19.3	20.0	20.0	22.6

## 【国際調査報告】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/US99/09111

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> IPC(6) : C10G 11/02, 11/04, 11/05; C07C 4/02, 4/06 US CL : 208/118, 120.01, 122; 585/648, 651, 654 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) U.S. : 208/118, 120.01, 122; 585/648, 651, 654 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y,P	US 5,846,403 A (SWAN ET AL.) 08 December 1998 (08/12/98), see column 2, lines 46-47 and 53-59, column 4, lines 35-46 and column 6, lines line 61.	1-9
Y	US 5,043,522 A (LEYSHON ET AL.) 27 August 1991 (27/08/91), see column 2, lines 59-69.	1-9
Y	US 5,059,735 A (NEMET-MAVRODIN) 22 October 1991 (22/10/91), see column 3, lines 31-67 and column 6, lines 7-8.	3-8
A	US 4,918,256 A (NEMET-MAVRODIN) 17 April 1990 (17/04/90), see entire document.	1-9
A	US 3,812,029 A (SNYDER, JR.) 21 May 1974 (21/05/74), see entire document.	1-9
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention. "X" document of particular relevance, the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone. "Y" document of particular relevance, the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. "A" document member of the same patent family.	
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reasons (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		
Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report	
21 MAY 1999	04 JUN 1999	
Name and mailing address of the ISA/US Commissioner of Patents and Trademarks Box PCT Washington, D.C. 20231 Facsimile No. (703) 305-3230	Authorized officer <i>Nadine Preisch</i> NADINE PREISCH Telephone No. (703) 308-0661	

Form PCT/ISA/210 (second sheet)(July 1992)\*

BEST AVAILABLE COPY

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/US99/09111

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 4,251,348 A (O'REAR ET AL.) 17 February 1981 (17/02/81), see entire document.	1-9
A	US 4,282,085 A (O'REAR ET AL.) 04 August 1981 (04/08/81), see entire document.	1-9
A	US 4,324,688 A (CASTAGNOS, JR. ET AL.) 13 April 1982 (13/04/82), see entire document.	1-9
A	US 4,370,222 A (MCGOVERN ET AL.) 25 January 1983 (25/01/83), see entire document.	1-9
A	US 4,385,985 A (GROSS ET AL.) 31 May 1983 (31/05/83), see entire document.	1-9
A	US 4,863,585 A (HERBST ET AL.) 05 September 1989 (05/09/89), see entire document.	1-9
A	US 4,980,053 A (LI ET AL.) 25 December 1990 (25/12/90), see entire document.	1-9
A	US 5,055,176 A (HERBST ET AL.) 08 October 1991 (08/10/91), see entire document.	1-9
A	US 5,286,370 A (CHU ET AL.) 15 February 1994 (15/02/94), see entire document.	1-9
A	US 5,348,642 A (SERRAND ET AL.) 20 September 1994 (20/09/94), see entire document.	1-9
A	US 5,389,232 A (ADEWUYI ET AL.) 14 February 1995 (14/02/95), see entire document.	1-9
A	US 5,549,813 A (DAI ET AL.) 27 August 1996 (27/08/96), see entire document.	1-9
A	US 5,670,037 A (ZAITING ET AL.) 23 September 1997 (23/09/97), see entire document.	1-9
A, P	US 5,846,402 A (MANDAL ET AL.) 08 December 1998 (08/12/98), see entire document.	1-9
Y	US 5,723,040 A (LETZSCH ET AL.) 03 March 1998 (03/03/98), see column 6, lines 63-69.	1-9

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet)(July 1992)\*

BEST AVAILABLE COPY

## フロントページの続き

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	キーワード (参考)
C 1 0 G 11/05		C 1 0 G 11/05	
(81)指定国	EP(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AP(GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, UG, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), AL, AU, BA, BB, BG, BR, CA, CN, CU, CZ, EE, GE, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KP, KR, LC, LK, LR, LT, LV, MG, MK, MN, MX, NO, NZ, PL, RO, SG, SI, SK, SL, TR, TT, UA, UZ, VN, YU, ZA		
(72)発明者	アスプリン, ジョン, アーネスト アメリカ合衆国, テキサス州 77058, ヒューストン, ウインドワード レーン 18822		
(72)発明者	スタンツ, ゴードン, フレデリック アメリカ合衆国, ルイジアナ州 70816, バトン ルージュ, レーク リングハム サークル 12217		
(72)発明者	チェン, タン-ジェン アメリカ合衆国, テキサス州 77345, キングウッド, ロフティ- マグノリア コート 5615		
F ターム(参考)	4H006 AA02 AC26 BA56 BA71 BA84 BC10 BC11 BC19 BC34 BD36 BD52 4H029 CA00 DA00		